

(51)

Int. Cl. 2:

A 01 N 9-36

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 56 627 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 24 56 627

(21)

Aktenzeichen: P 24 56 627.6-41

(22)

Anmeldetag: 29. 11. 74

(43)

Offenlegungstag: 19. 6. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

14. 12. 73 Frankreich 7345627

23. 10. 74 Frankreich 7440587

(54)

Bezeichnung: Fungizide auf Alkylphosphit-Basis

(71)

Anmelder: Pepro - Societe pour le Developpement et la Vente de Specialites Chimiques, Lyon (Frankreich)

(74)

Vertreter: Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erfinder: Dücret, Jacques; Lacroix, Guy; Lyon; Gaulliard, Jean-Michel, Orlenas (Frankreich)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Patentanwälte  
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen  
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT  
Dipl.-Ing. R. BEETZ jr.  
8 München 22, Stadelhofstr. 10

2456627

503,1-23.473P

29. 11. 1974

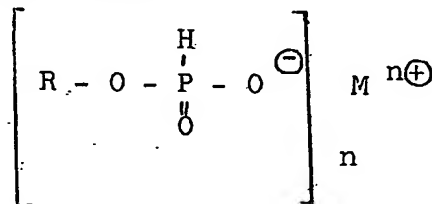
P E P R O , Société pour le Développement et la Vente de  
Spécialités Chimiques, LYON (Frankreich)

---

### Fungizide auf Alkylphosphit-Basis

Die Erfindung bezieht sich auf fungizide Zusammensetzungen auf der Basis von Monoestern der Phosphonsäure (oder Phosphonaten) sowie ihrer Salze. Diese Verbindungen werden auch als Monoalkyl- bzw.-arylphosphite bezeichnet.

Die Erfindung betrifft insbesondere Zusammensetzungen, die zur Bekämpfung parasitärer Pflanzenpilze verwendbar sind und als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



503,1-B1773D-SFBk

509825/1022

enthalten; in der Formel bedeuten:

R ein lineares oder verzweigtes und ggf. halogeniertes oder nitriertes Alkylradikal mit 1 - 18 und vorzugsweise 1 - 8 C-Atomen; ein ggf. halogeniertes Alkenyl- oder Alkinylradikal, ein Alkoxyalkyl- oder Alkenoxyalkylradikal, wobei der Kohlenwasserstoffteil der vier letztgenannten Arten von Gruppen 1 - 8 und vorzugsweise 1 - 5 C-Atome enthält, ein Cyclohexylradikal, ein Arylradikal, ggf. substituiert und bevorzugt ein Phenylradikal, oder ein Arylalkylradikal, ggf. substituiert und bevorzugt ein Phenylalkylradikal sowie ein heterozyklisches Radikal, das ggf. über eine aliphatische Kette an den Sauerstoff gebunden ist, vorzugsweise Tetrahydrofurfuryl;

M ein Wasserstoffatom, ein Ammonium-Kation, ein mit 1 - 4 Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 - 5 C-Atomen oder 1 - 2 Cyclohexylgruppen oder einer Phenylgruppe substituiertes Ammonium-Kation oder ein Metallkation der Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Magnesium, Barium und Calcium, oder mehrwertiger Metalle wie vorzugsweise Zink, Mangan, Kupfer(II) und -(III), Eisen, Nickel oder Aluminium;

n eine der Wertigkeit von M entsprechende ganze Zahl.

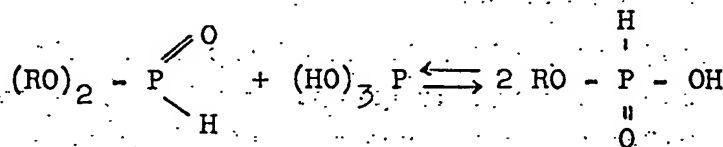
Einige dieser Verbindungen sind an sich bekannt; V.V. Orlovski et al. (Journal of Gen. Chem. URSS vol.42 p. 1924 (1972)) beschreiben die Herstellung zahlreicher Salze von Monoalkylphosphiten und insbesondere von Monoäthylphosphiten mit Metall- oder mehr oder weniger substituierten Ammoniumkationen, erwähnten jedoch in keiner Weise, daß die Verbindungen fungizide Eigenschaften besitzen.

Die Erfinder stellten nun fest, daß die erfindungs-

gemäßen Verbindungen ausgezeichnete fungizide Eigenschaften besitzen, insbesondere bei verschiedenen Mehltauarten wie etwa dem Mehltau der Weinrebe, des Tabaks und des Hopfens.

Die Verbindungen sind nach den folgenden allgemeinen Verfahren zugänglich (vgl. HOUBEN-WEYL, Band XII, Vol. 2).

Die Phosphonate sind zunächst durch Umesterung eines Dialkylphosphonats mit phosphoriger Säure (E.E. NIFANTEV, L.P. LEVITAN, C.A. 1107e, 1966) nach folgendem Schema zugänglich:



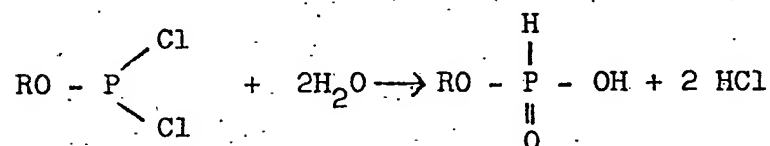
Nach diesem Verfahren wurde O-Äthylphosphonat hergestellt: Eine äquimolekulare Mischung von O,O-Diäthylphosphonat und phosphoriger Säure wurde 6 h auf 150 °C erhitzt. Es wurde eine Flüssigkeit vom Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4211$  und der Dichte  $d = 1,0043$  bei 20 °C in quantitativer Ausbeute erhalten.

Nach diesem Verfahren sind folgende Verbindungen in gleicher Weise zugänglich:

- O-Methyl-phosphonat
- O-n-Hexyl-phosphonat
- O-iso-Octyl-phosphonat
- O-n-Nonyl-phosphonat
- O-n-Decyl-phosphonat

O-n-Dodecyl-phosphonat  
 O-n-Hexadecyl-phosphonat  
 O-Cyclohexyl-phosphonat  
 O-Phenyl-phosphonat  
 O-Benzyl-phosphonat.

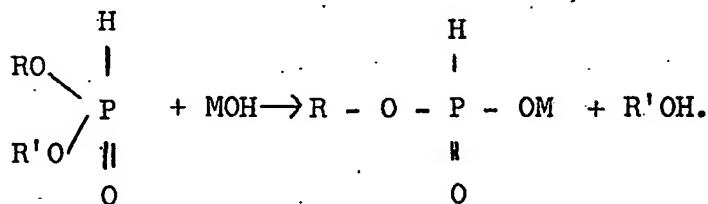
Die erfindungsgemäßen Ester sind ebenso durch Hydrolyse des entsprechenden Dichlorids der phosphorigen Säure mit zwei äquivalenten Wasser (vgl. HOUBEN-WEYL, Band XII, vol. 2, p. 6) nach folgendem Schema erhältlich:



Nach diesem Verfahren ist insbesondere O-Octyl-phosphonat zugänglich.

Zur Herstellung der entsprechenden Salze sind zwei Wege zugänglich:

Der erste (vgl. HOUBEN-WEYL, Band XII, p. 7) beruht auf der Hydrolyse oder Verseifung von O,O-Dialkyl-phosphonaten nach dem Schema:



Nach diesem Verfahren sind insbesondere die Alkali- und Ammoniumsalze zugänglich.

# I. Alkali- und Ammoniumsalze

Die Verseifung wird mit einer Mineral- oder organischen Base in wäßriger Lösung vorgenommen. Die Umsetzung geht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis Rückflußtemperatur (wäßriges Milieu) in 1 - 4 h vor sich. Die erhaltenen flüssigen oder festen, im allgemeinen in Wasser löslichen Produkte werden durch Entfernung des Wassers und eventuell des Lösungsmittels abgetrennt.

Auf diese Weise wurde O-Äthyl-phosphonat-natrium hergestellt: Unter Rühren wird tropfenweise ein Äquivalent Natriumhydroxid in wäßrig-alkoholischer Lösung zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von O,O-Diäthyl-phosphonat zugegeben. Darauf wird 2 h stehengelassen. Der Alkohol und anschließend das Wasser werden auf dem Wasserbad durch Destillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Der feste Rückstand wird in absolutem Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: > 300 °C;

Ausbeute: 68 %

Analyse für  $C_2H_6O_3NaP$ :

%	C	H	P
Berechnet	18,18	4,54	23,45
Gefunden	18,18	4,63	23,38

Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt:

O-Methyl-phosphonat-natrium, Schmelzpunkt	125 °C
O-n-Propyl-phosphonat-natrium, "	195 - 196 °C
O-Isopropyl-phosphonat-natrium, "	132 - 133 °C

O-n-Butyl-phosphonat-natrium,	Schmelzpunkt	178 °C
O-n-Octyl-phosphonat-natrium,	"	167 °C
O-n - Dodecyl-phosphonat-natrium,	"	100 °C
O-n - Hexadecyl-phosphonat-natrium,	"	52 °C.

Die Ammoniumsalze sind in der im folgenden am Beispiel des Ammonium-O-äthyl-phosphonats erläuterten Weise zugänglich.

0,036 Mol O,O-Diäthyl-phosphonat werden in einer 25 %igen wäßrigen Ammoniaklösung gelöst. Nach einstündigem Stehenlassen wird die Lösung auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck eingedampft. Der zunächst kautschukartige und farblose Rückstand kristallisiert. Durch Kristallisation in einem Äthanol-Aceton-Gemisch werden farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt:	99 - 100 °C;
Ausbeute:	87 %

Analyse für  $C_2H_{10}NO_3P$ :

%	C	H	N	P
Berechnet	18,90	7,87	11,02	24,41
Gefunden	18,93	7,90	11,10	24,29

Durch die gleiche Verfahrensweise, jedoch unter Variation der zur Verseifung dienenden Base und/oder der Alkylgruppe wurden weitere Alkalisalze erhalten, deren Eigenschaften und ggf. besondere Herstellungsbedingungen in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt sind:

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O}^- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]^{\oplus}$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	Na	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{P}$	weißer Feststoff, hygroskopisch löslich	C 30,00 29,34 H 6,25 6,29 Na 14,33 14,29 P 19,38 19,22	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{P}$	weißer Feststoff, hygroskopisch löslich	C 30,00 29,34 H 6,25 6,30 Na 14,33 14,13 P 19,38 19,37	
$\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Na	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NaO}_4\text{P}$	weißer Feststoff hygroskopisch löslich	C 22,22 22,16 H 4,94 5,05 Na 14,20 14,16 P 19,14 19,20	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$	K	$\text{C}_2\text{H}_6\text{KO}_3\text{P}$	Smp.: 139 °C löslich	C 16,4 16,3 H 4,05 4,11 K 26,4 26,31 P 20,9 20,85	Reaktion mit KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 45 °C



2456627

8.

Strukturformel	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Ausbeute	Analysenergebnisse % ber. Gef.
$\text{H} \begin{array}{c}   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{O} \end{array}$				
$\text{H} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_8\text{NO}_3$ P	hygroskopisches Produkt	79 %	C 10,62 10,76 H 7,08 7,02 N 12,39 12,37 P 27,43 27,30
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \begin{array}{c}   \\ \text{H} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_5$ P	hygroskopisches Produkt	100 %	C 25,53 25,75 H 8,51 8,66 N 9,93 9,93 P 21,99 21,67
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_3$ P	hygroskopisches Produkt Smp.: 131 °	31 %	C 25,53 25,71 H 8,51 8,76 N 9,93 9,93 P 21,99 21,96
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \begin{array}{c}   \\ \text{H} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{NO}_3$ P	hygroskopisches Produkt	81 %	C 30,97 30,94 H 9,03 9,03 N 9,03 8,94 P 20,00 20,10
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{NO}_3$ P	Smp.: 177,5 °	99 %	C 30,97 30,97 H 9,03 9,17 N 9,03 8,96 P 20,00 19,94

509825/1022

BAD ORIGINAL

2456627

Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Ausbeute	Analysenergebnisse
			% ber. gef.
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{O} \end{array}$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp.: 164,5 °	62 %	C 31,00 31,04 H 9,03 9,05 N 9,03 9,18 P 20,00 20,13
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-	82 %	C 45,50 44,26 H 10,43 10,08 N 5,64 6,79 P 14,69 15,10
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{O} \end{array}$	-	34 %	C 39,30 37,19 H 9,85 9,80 N 7,65 7,78 P 16,92 17,89
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{O} \end{array}$		62 %	C 14,87 14,78 H 5,57 5,69 N 8,67 8,70 P 19,20 19,19
$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{NH}_4 \\   \\ \text{O} \end{array}$	Smp.: 56,5 °	79 %	C 22,93 22,87 H 7,65 7,65 N 8,92 8,89 P 19,75 19,90

509825/1022

BAD ORIGINAL

Bruttoformel.	Physikalische Eigenschaften	Ausbeute	Analysenergebnisse
			% ber. gef.
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{RO} - \text{P} - \text{O} - \text{M} \\    \\ \text{O} \end{array}$			
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \\ \text{O} \end{array}$	hygroskopisches Produkt	80 %	C 25,90 25,83 H 7,19 7,30 N 10,07 10,10 P 22,30 22,22
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \\ \text{O} \end{array}$	Smp.: 69 °C löslich	74 %	C 26,20 26,25 H 5,34 5,34 N 10,20 10,24 P 22,60 22,53
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Smp.: 204 °	100 %	C 33,78 33,79 H 2,84 2,84 N 7,74 7,65 P 17,13 17,20
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Smp.: 148 °C löslich	90 %	C 41,0 41,13 H 5,7 5,73 N 17,7 17,59 P 8,0 8,09
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Smp.: 153 °	41 %	C 44,4 44,48 H 6,3 6,39 N 7,4 7,46 P 16,4 16,51
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Smp.: 94 °	78 %	C 32,80 33,29 H 7,65 7,86 N 7,65 7,26 P 16,92 15,39

## II. Substituierte Ammoniumsalze

### a) Salze von Alkanolaminen und Alkylaminen

#### Herstellung von Monoäthanolammonium-O-äthylphosphonat

0,05 Mol 0,0-Diäthylphosphit werden einer wäßrigen Lösung eines Äquivalents Monoäthanolamin zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 50 °C gehalten. Nach der Entfernung des Wassers durch Abdampfen wird ein in Wasser lösliches Öl erhalten.

Ausbeute: 35 %

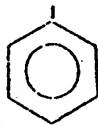
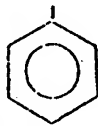
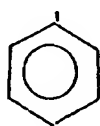
$n_D^{20}$ : 1,4595

Analyse für  $C_4H_{14}NO_4P$ :

%	C	H	N	P
Berechnet	28,1	8,2	8,2	18,1
Gefunden	28,16	8,2	8,1	18,22

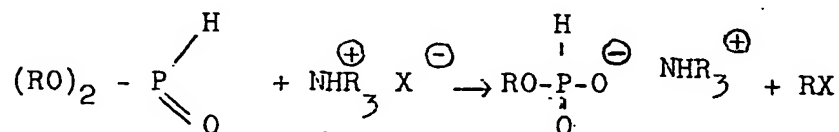
Nach demselben Verfahren wurden analoge Verbindungen hergestellt, deren Eigenschaften aus den folgenden Tabellen hervorgehen. Die Ausbeuten liegen durchwegs über 85 %.

$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \quad \oplus \\    \quad \quad   \\  \text{H} \quad \quad \text{N} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $					
R	- N -	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	H <sub>3</sub> N — CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> P	Öl $n_D^{20} = 1,4535$ löslich	C 32,4 H 8,55 N 7,44 P 16,75 32,20 9,16 7,44 16,56	30 min Erhitzen am Rückfluß in Acetonitril
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \\    \\  \text{CH}  \end{array}  $	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> P	Öl $n_D^{20} = 1,4715$	C 33,5 H 8,38 N 6,83 P 14,4 33,23 8,29 6,70 14,27	30 min Erhitzen am Rückfluß in Wasser
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> P	Öl $n_D^{20} = 1,4675$ löslich	C 36,7 H 8,74 N 6,12 P 13,5 34,16 9,03 5,63 12,39	1 h 30 min Erhitzen am Rückfluß in Wasser
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{CH}_2 - \\    \\  \text{CH}  \end{array}  $	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>6</sub> P	Smp.: 50°C löslich	C 37,1 H 8,5 N 5,4 P 11,95 37,19 8,30 5,3 12,16	1 h Erhitzen am Rückfluß in Wasser
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> P	Smp.: 40°C	C 39,58 H 8,8 N 5,12 P 11,3 39,81 8,98 5,30 11,11	1 h 30 min Erhitzen am Rückfluß in Wasser

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right] \begin{array}{c} \oplus \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$						
R	$\text{H}_3\text{N}-$ 	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen	
$\text{C}_2\text{H}_5-$	$\text{H}_3\text{N}-$ 	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{P}$	Smp.: 62 °C löslich	C 43,7 H 6,9 N 6,9 P 15,3 47,26 7,05 6,96 15,32	30 min Erhitzen am Rückfluß in Wasser, Umkristallisieren in Aceton	
$\text{AsOC}_2\text{H}_5-$	$\text{H}_3\text{N}-$ 	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$	Smp.: 88 °C löslich	C 49,7 H 7,36 N 6,45 P 14,30 49,9 7,06 6,36 14,36	4 h Rückfluß in Wasser, Umkristallisieren in Toluol	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{P}$	$\text{ö1}$ $n_D^{20} : 1,4295$ löslich	C 34,58 H 10,08 N 10,03 P 22,3 34,58 10,1 10,06 21,95	1 h Erhitzen auf 60 °C	

- 19 -

Ein anderer Weg zur Herstellung der Alkylammoniumsalze besteht in der Umsetzung eines Ammoniumhalogenids mit einem Dialkylphosphit nach folgendem Schema:



(vgl. Orlovski et al., J. Organ. Chem. USSR, 1972, vol. 42, p. 1924-27).

Auf diese Art sind folgende Verbindungen herstellbar:

Monoäthylammonium-O-äthylphosphonat

Diäthylammonium-O-äthylphosphonat

Triäthylammonium-O-äthylphosphonat.

#### b) Quaternäre Ammoniumsalze

##### Herstellung von Tetramethylammonium-O-methylphosphonat

0,05 Mol O,O-Dimethylphosphit werden einer äquivalenten Menge Trimethylamin in acetonischer Lösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einer Bombe 2 h bei 50 - 60 °C gehalten. Nach dem Abdampfen des Acetons wird ein sehr hygroskopischer, wasserlöslicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 77 %.

Analyse für  $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$

%	C	H	N	P
Berechnet	35,5	9,47	8,28	18,35
Gefunden	35,5	9,22	8,22	18,48

Nach demselben Verfahren wurden die entsprechenden

O-Äthyl- und O-Isopropyl-Derivate erhalten, wobei O,O-Dimethylphosphit durch O-Methyl-O-äthyl- bzw. O-Methyl-O-isopropylphosphonat ersetzt wurde. Die Umsetzung wurde bei 70 - 100 °C in Acetonitril vorgenommen. Die erhaltenen Feststoffe wurden in Aceton umkristallisiert.

Tetramethylammonium O-äthylphosphonat

Ausbeute: 94 %,  
Smp.: 134 °C.

Analyse für  $C_5H_{18}NO_3P$ :

%	C	H	N	P
Berechnet	39,4	9,84	7,65	16,95
Gefunden	39,38	9,40	7,80	16,90

Tetramethylammonium-o-isopropyl-phosphonat

Ausbeute: 92 %;  
Smp.: 153 °C.

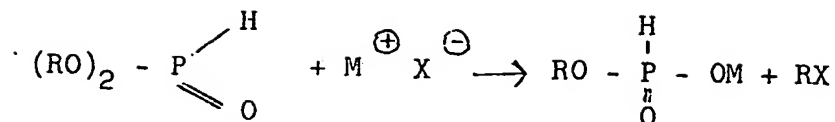
Analyse für  $C_7H_{20}NO_3P$ :

%	C	H	N	P
Berechnet	42,6	10,15	7,11	15,7
Gefunden	42,8	10,26	7,13	15,9

III. Salze zweiwertiger Metalle

Ein Metallhalogenid wird nach folgendem Schema mit einem Dialkylphosphit umgesetzt:





(vgl. Orlovski et al., J. Org. Chem. USSR, vol. 42, p.1924-1972).

Auf diese Weise wurde Calcium-O-Äthylphosphonat hergestellt. Ein Gemisch von 11 g (0,01 Mol) Calciumchlorid mit 2,8 g (0,02 Mol) O,O-Diäthylphosphonat wurde unter Rühren 2 h auf 110 - 130 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und ergab weiße Kristalle:

Schmelzpunkt: > 420 °C;  
Ausbeute: 96 %.

Analyse für  $C_4H_{12}O_6P_2Ca$ :

%	C	H
Berechnet	18,6	1,5
Gefunden	19,12	1,98.

Auf dieselbe Weise sind durch Variation des Ausgangsalzes folgende Verbindungen zugänglich:

Barium-O-äthylphosphonat

Zink-O-äthylphosphonat.

#### Magnesium-O-äthylphosphonat

0,2 Mol O,O-Diäthylphosphit werden zu einer Suspension von 0,1 Mol Magnesiumoxid in 100 ml destilliertem Wasser zugesetzt. Die exotherme Reaktion wird unter Rühren bei 50 °C 2 h aufrechterhalten. Man filtriert und dampft das Filtratwasser ab. Es wird ein weißer Feststoff erhalten,

der in Aceton gewaschen und anschließend getrocknet wird.

Ausbeute: 100 %;

Schmelzpunkt: > 300 °C.

Analyse für  $C_4H_{12}MgO_6P_2$ :

%	C	H	Mg	P
Berechnet	19,83	4,96	10,02	25,63
Gefunden	19,90	5,22	9,96	25,60

In den folgenden Tabellen sind die Eigenschaften und Analysendaten weiterer Metall-Alkylphosphonate angegeben, die nach dem Verfahren des vorhergehenden Beispiels hergestellt wurden. Falls nicht anders angegeben, liegen die Ausbeuten über 70 %, die Mehrzahl der Umsetzungen verlief quantitativ. Im Fall des Mangansalzes war das Metalloxid durch das Carbonat ersetzt.

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-} \quad \text{M}^{2+}$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff Smp. > 300°C löslich	C 23,52 23,50 H 6,55 6,36 Mg 7,35 7,23 P 20,30 20,27	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff Smp. = 126 °C	C 26,62 26,5 H 5,92 5,9 Mg 8,9 9,1 P 22,9 22,8	Analyse als Trockenge- wicht angege- ben; Reaktions- temperatur 80 °C
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 -$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff löslich	C 28,74 28,70 H 7,20 7,13 Mg 7,20 7,37 P 18,56 18,56	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 32,21 31,99 H 6,71 6,94 Mg 8,05 7,98 P 20,81 20,66	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff löslich	C 28,74 28,63 H 7,20 7,16 Mg 7,20 7,29 P 18,56 18,70	

509825/1022

BAD ORIGINAL

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_n \quad \text{M} \quad \oplus$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_8\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 23,84 H 5,30 Mg 7,95 P 20,53 23,76 5,30 7,95 20,40	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Ca	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CaO}_8\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 25,17 H 5,59 Ca 13,99 P 21,68 24,96 5,59 13,74 21,56	
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	Ca	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CaO}_8\text{P}_2$	weißer Feststoff Smp > 300°C	C 25,17 H 5,59 Ca 13,99 P 21,68 25,06 6,10 13,87 21,63	Reaktions- temperatur 60 - 70 °C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	Ca	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75 30,79 6,29 12,59 19,60	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	Ca	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75 30,66 6,16 12,74 19,74	
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$	Ca	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75 30,60 6,43 12,90 19,59	

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_2^{\ominus} \quad \text{M}^{2+}$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$	Ca	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CaO}_8\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 22,64 22,63 H 5,03 5,16 Ca 12,53 12,57 P 19,50 18,90	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2^-$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ca	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{CaO}_6\text{P}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff wenig löslich	C 42,40 42,40 H 8,60 8,05 Ca 13,53 12,50 P 8,83 8,03	Ausbeute: 25 %
$\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$	Mn	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{MnO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff Smp. = 136 °C löslich	C 17,6 17,4 H 4,4 4,3 Mn 20,1 19,9 P 22,7 22,7	Erhitzen am Rückfluß
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$	Mn	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{P}_2$	weißer Feststoff löslich	C 23,92 23,79 H 5,31 5,37 Mn 18,27 18,19 P 20,59 20,57	Erhitzen am Rückfluß
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3^-$	Mn	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	weißer Feststoff löslich	C 21,59 21,50 H 5,94 5,60 Mn 16,32 16,50 P 18,40 18,32	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3^-$	Mn	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MnO}_6\text{P}_2$	leicht rötlicher Feststoff löslich	C 29,17 29,56 H 6,03 5,76 Mn 16,71 16,79 P 18,84 18,30	

. 21 .

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_2^{\ominus} \quad \text{M}^{2+}$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mn	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MnO}_6\text{P}_2\text{H}_2\text{O}$	leicht rötlicher Feststoff löslich	C 27,70 27,76 H 6,34 6,12 Mn 15,85 15,72 P 17,88 17,76	Ausbeute: 55 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Zn	$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	sehr viskose Flüssigkeit löslich	C 23,30 23,01 H 5,17 5,16 Zn 21,03 21,20 P 20,06 20,16	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Zn	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	sehr viskose Flüssigkeit löslich	C 23,30 23,16 H 5,17 5,06 Zn 21,03 21,19 P 20,06 20,03	

509825/1022

BAD ORIGINAL

IV. Durch doppelte Umsetzung erhaltene Salzea) Verfahren über das BariumsalzZink-O-n-butyl-phosphonat

0,05 Mol O-n-Butyl-phosphonat und 0,05 Mol Baryt werden in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Das Barium-O-n-butyl-phosphonat fällt aus. Darauf wird eine Lösung von 0,05 Mol Zinksulfat-Heptahydrat in 20 ml destilliertem Wasser zugesetzt. Es fällt Bariumsulfat aus. Die Abtrennung geschieht durch Filtration oder Zentrifugieren. Das klare Filtrat wird zur Trockne eingedampft. Es wird eine sehr viskose Flüssigkeit erhalten, die im Vakuum getrocknet wird. Die Flüssigkeit ist in Wasser löslich.

Ausbeute: 82 %.

Analyse für  $C_8H_{20}O_6P_2Zn$

%	C	H	Zn	P
Berechnet	28,31	5,89	19,17	18,28
Gefunden	28,16	5,96	19,46	18,28.

In der gleichen Weise wurden durch Variation der Alkylgruppe bzw. des Metalls weitere Produkte erhalten, deren Eigenschaften in den folgenden Tabellen angeführt sind. Falls nicht anders angegeben, liegen die Ausbeuten über 70 %.

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^{\ominus} \quad \text{M}^{\oplus} \quad 2 \text{ oder } 3$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Zn <sup>++</sup>	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	sehr viskose Flüssigkeit löslich	C 28,31 H 5,89 Zn 19,17 P 18,28	28,16 5,95 19,54 18,06
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Zn <sup>++</sup>	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	sehr viskose Flüssigkeit löslich	C 28,31 H 5,89 Zn 19,17 P 18,28	28,12 6,03 19,54 18,19
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Mn <sup>++</sup>	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MnO}_6\text{P}_2$	leicht rötlicher Feststoff löslich	C 29,17 H 6,08 Mn 16,71 P 18,84	28,99 6,11 17,11 18,74
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 -$	Mn <sup>++</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{P}_2$	Feststoff löslich	C H Mn P	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 -$	Zn <sup>++</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ZnO}_6\text{P}_2$	Feststoff löslich	C H Zn P	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 -$	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{AlO}_9\text{P}_3$	Feststoff löslich	C H Al P	



$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_2^{\ominus}$					
R	M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	$\text{Fe}^{++}$	$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{FeO}_6\text{P}_2$	Feststoff löslich	C H Fe P	
$\text{CH}_3\text{CH}_2$	$\text{Cu}^{++}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{CuO}_6\text{P}_2$	Smp. $> 300^\circ\text{C}$	C 17,05 H 4,26 Cu 22,55 P 22,0 17,08 4,30 21,80 21,32	

b) Natriumsalz als AusgangssubstanzAluminium-O-isopropylphosphonat

Zunächst wird das Natrium-O-isopropyl-phosphonat hergestellt. Zu einer Lösung von 0,18 Mol der Verbindung in 150 ml destilliertem Wasser wird eine Lösung von 0,06 Mol Aluminiumnitrat mit 9 Molekülen Wasser in 30 ml destilliertem Wasser zugegeben. Das Aluminium-O-isopropyl-phosphonat fällt aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißer, in Wasser unlöslicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 60 %;

Schmelzpunkt: > 300 °C.

Analyse für  $C_9H_{24}AlO_9P_3$ :

%	C	H	Al	P
Berechnet	27,27	6,06	6,82	23,48
Gefunden	27,19	6,28	6,90	23,50.

Die nachfolgend erwähnten Verbindungen wurden durch dieselbe Verfahrensweise ausgehend von Natrium-O-butylphosphonat-bzw. den entsprechenden analogen Derivaten hergestellt. Die Eisen(III)-Salze wurden durch Ersetzen des Aluminiumnitrats durch Eisen(III)-nitrat erhalten.

Die Eigenschaften sämtlicher Verbindungen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Wenn nicht anders angegeben, liegen die Ausbeuten über 70 %.

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_3^{\oplus} \cdot \text{M}^{\oplus}$					
R	M <sup>+++</sup>	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{AlO}_9\text{P}_3$	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 32,88 H 6,85 Al 6,16 P 21,23	
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3 -$	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AlO}_9\text{P}_3$	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 32,88 H 6,85 Al 6,16 P 21,23	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$   CH <sub>3</sub>	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AlO}_9\text{P}_3$	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 32,88 H 6,85 Al 6,16 P 21,23	
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$   CH <sub>3</sub>	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AlO}_9\text{P}_3$	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 32,88 H 6,85 Al 6,16 P 21,23	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$	Al <sup>+++</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlO}_9\text{P}_3$	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 20,3 H 5,09 Al 7,6 P 26,3	

-27-

<div><math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^{\oplus} \text{M}^{\oplus} \quad 2 \text{ oder } 3</math></div>					
R	n <sup>+</sup> M	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Ni <sup>++</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NiO <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	Smp. > 300 °C	C 17,3 15,29 H 4,3 4,83 Ni 27,10 21,2 P 22,4 17,87	Einwirkung von Nickelbromid auf Na-Äthyl- phosphonat in absolutem Alko- hol - das Pro- dukt enthält 11 % NiBr <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Fe <sup>+++</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 25,41 25,36 H 5,64 5,92 Fe 13,17 13,16 P 21,88 21,88	
<div><math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math></div>	Fe <sup>+++</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 25,41 25,24 H 5,64 5,46 Fe 13,17 13,30 P 21,88 21,88	
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Fe <sup>+++</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 30,83 30,90 H 6,42 6,10 Fe 11,99 12,10 P 19,91 19,88	

$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^{\oplus} \text{M}^{\oplus} \quad 2 \text{ oder } 3$					
R	Fe <sup>+</sup>	Bruttoformel	Physikalische Eigenschaften	Analysenergebnisse % ber. gef.	Bemerkungen
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Fe <sup>+++</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 30,83 H 6,42 Fe 11,99 P 19,91 30,90 6,13 11,93 19,99	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Fe <sup>+++</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	weißer Feststoff Smp. > 300 °C unlöslich	C 30,83 H 6,42 Fe 11,99 P 19,91 30,94 6,12 12,03 20,01	

V. EisensalzeEisen-O-äthyl-phosphonat

Zur Herstellung wurde die Umsetzung von Eisen(III)-chlorid mit 3 Äquivalenten äthylphosphoriger Säure (Chem. Ber. 90, p. 811) herangezogen. Nach Filtration und Waschen wurde ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300 °C erhalten.

Analyse für  $C_6H_{16}FeO_9P_3$ :

%	C	H	Fe	P
Berechnet	18,80	4,70	14,60	24,3
Gefunden	18,90	3,80	14,63	24,2.

Eisen-O-(2-chloräthyl)-phosphonat

Es wurde das bereits zitierte Verfahren nach Orlovski herangezogen, wobei NaOH durch Eisen(III)-chlorid ersetzt wurde; auf diese Weise sind Eisensalze von Phosphonaten wie beispielsweise das Eisen-O-(2-chloräthyl)-phosphonat (Zersetzung bei etwa 135 °C) erhältlich.

Analyse für  $C_6H_{15}Cl_3FeO_9P_3$ :

%	C	H	N	P
Berechnet	14,8	3,04	21,9	19,1
Gefunden	14,78	3,019	21,77	18,78.

In den folgenden Beispielen werden die fungiziden Eigenschaften der nachfolgend aufgeführten Verbindungen erläutert:

1. Ammonium-O-methyl-phosphonat
2. Ammonium-O-äthyl-phosphonat
3. Natrium-O-äthyl-phosphonat
4. Calcium-O-äthyl-phosphonat
5. Ammonium-O-n-propyl-phosphonat
6. Ammonium-O-isopropyl-phosphonat
7. Ammonium-O-n-butyl-phosphonat
8. Ammonium-O-n-hexyl-phosphonat
9. Ammonium-O- [(2-äthyl)-n-hexyl]-phosphonat
10. Natrium-O-n-octyl-phosphonat
11. Natrium-O-n-dodecyl-phosphonat
12. Natrium-O-n-hexadecyl-phosphonat
13. Ammonium-O-allyl-phosphonat
14. Ammonium-O-methoxyäthyl-phosphonat
15. Ammonium-O-cyclohexyl-phosphonat
16. Ammonium-O-benzyl-phosphonat
17. Ammonium-O-tetrahydrofurfuryl-phosphonat
18. Natrium-O-methyl-phosphonat
19. Tetramethylammonium-O-methyl-phosphonat
20. Di-cyclohexylammonium-O-methyl-phosphonat
21. Kalium-O-äthyl-phosphonat
22. Magnesium-O-äthyl-phosphonat
23. Barium-O-äthyl-phosphonat
24. Zink-O-äthyl-phosphonat
25. Mangan-O-äthyl-phosphonat
26. Aluminium-O-äthyl-phosphonat
27. Eisen(III)-O-äthyl-phosphonat
28. Kupfer (II)-O-äthyl-phosphonat
29. Nickel(II)-O-äthyl-phosphonat
30. Magnesium-O-n-propyl-phosphonat
31. Natrium-O-isopropyl-phosphonat
32. Calcium-O-isopropyl-phosphonat
33. Aluminium-O-isopropyl-phosphonat

34. Natrium-O-n-butyl-phosphonat
35. Calcium-O-n-butyl-phosphonat
36. Ammonium-O-sek.-butyl-phosphonat
37. Aluminium-O-sek.-butyl-phosphonat
38. Calcium-O-n-[(2-äthyl)-n-hexyl]-phosphonat
39. Natrium-O-methoxyäthyl-phosphonat
40. Magnesium-O-methoxyäthyl-phosphonat
41. Ammonium-O-propargyl-phosphonat
42. Ammonium-O-phenyl-phosphonat.

BEISPIEL I: In-vivo-Test an Plasmopara viticola an Weinreben

a) Vorbeugende Behandlung:

In Töpfen kultivierte Weinreben (Gamay-Reben) wurden durch Spritzen bzw. Zerstäuben mit der Pistole auf den Blattunterseiten mit einer wäßrigen Suspension eines benetzbaren Pulvers folgender Gewichtszusammensetzung behandelt:

Zu prüfender Wirkstoff	20 %
Flockungsmittel (Calciumlignosulfat)	5 %
Netzmittel (Alkylarylsulfonat-Na)	1 %
Füllstoff (Aluminiumsilikat)	74 %;

die Suspension wurde dazu auf den gewünschten Wert verdünnt und enthielt den zu prüfenden Wirkstoff in der entsprechenden Dosis. Jeder Test wurde dreimal wiederholt.

Nach 48 h wurden die Blattunterseiten durch Spritzen bzw. Bestäuben mit einer wäßrigen Suspension von etwa 80.000 Einheiten/ml Pilzsporen kontaminiert. Die Töpfe wurden anschließend 48 h bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C inkubiert.



Die Kontrolle der Pflanzen wurde 9 Tage nach der Infestation vorgenommen. Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß bei einer Dosis von 0,5 g/l die Verbindungen 1 - 9, 11 - 22, 24, 26 - 30, 32 - 38 und 40 - 42 zu einem vollständigen Schutz führen und die Verbindungen 23, 25, 31 und 39 eine gute Schutzwirkung aufweisen.

Außerdem ist hervorzuheben, daß keines der getesteten Produkte auch nur die geringste Phytotoxizität aufwies.

b) Behandlung nach Kontamination:

Es wurde wie unter a) angegeben verfahren mit dem Unterschied, daß zuerst die Kontamination und anschließend die Behandlung mit dem zu prüfenden Wirkstoff erfolgte und die Beobachtung 9 Tage nach der Kontamination vorgenommen wurde.

Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß die Verbindungen 1 - 8, 10 - 29, 31, 32, 36 und 40 - 42 bei einer Dosis von 1 g/l die Entwicklung des Mehltaus auf Weinreben vollständig zum Stillstand bringen.

c) Systemtest zur Wurzelabsorption:

Mehrere Stämme von Weinstöcken (Gamay-Reben), die sich in einem Kübel mit Vermiculit und Nährlösung befanden, wurden mit 40 ml einer Lösung von 0,5 g/l des zu prüfenden Stoffs gegossen. Nach 2 Tagen wurden die Rebstöcke mit einer wäßrigen Suspension von 100.000 Sporen/ml von Plasmopara viticola kontaminiert. Anschließend wurde 48 h in einem Raum von 20 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubieren gelassen. Die Beobachtung des Infestationsgrads geschah nach etwa 9 Tagen; zum Vergleich dienten kontaminierte Pflanzen.

die mit 40 ml destilliertem Wasser gegossen worden waren.

Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß die Verbindungen 1 - 18, 20 - 35 und 37 - 42 bei einer Dosis von 0,5 g/l und Absorption durch die Wurzeln zum vollständigen Schutz der Weinblätter gegen Mehltau führen, woraus der systemische Charakter dieser Verbindungen gut ersichtlich wird.

#### BEISPIEL 2: Freilandversuch an Mehltau der Weinrebe

Parzellen mit 5 Weinstöcken (Gamay-Reben) wurden vom 5. Juli bis 20. August alle 8 Tage durch Zerstäuben mit einer wäßrigen Lösung von 200 g/hl des Wirkstoffs bzw. in einem Fall eines benetzbaren Pulvers folgender Gewichtszusammensetzung behandelt:

Wirkstoff (Verbindung)	50 %
Flockungsmittel (Calciumlignosulfat)	5 %
Netzmittel (Alkylaryl-Na)	1 %
Klumpungsmittel (Siliziumdioxid bzw. Kieselerde)	5 %
Füllstoff (Kaolin)	39 %.

Der Mehltau (Plasmopara viticola) trat ab dem 24. Juli in Erscheinung. Dabei ist die natürliche Kontamination von Bedeutung. Im August wurden die Weinstöcke so besprengt bzw. berieselt, daß die Blätter ständig feucht blieben. Der Pilzbefall war sehr wesentlich und der Mehltau durch besonders feuchtes Wetter im September sehr begünstigt.

Ende Oktober wurde die Anzahl von Mehлтаuflecken

auf den behandelten Blättern pro Parzelle bestimmt.

Unter diesen Bedingungen wurden bei den Vergleichsversuchen 136 Flecken pro Parzelle festgestellt, während die mit den Verbindungen 2, 3, 4, 21, 22, 26, 31 und 39 behandelten Parzellen keinerlei Flecken aufwiesen.

Außerdem wiesen Schößlinge, die zum Zeitpunkt der Behandlungen noch nicht vorhanden gewesen waren, nur einige wenige Flecken pro Parzelle auf, was die Systemie dieser (im Gewächshaus bereits als wirksam gefundenen) Verbindungen klar erkennen läßt.

### BEISPIEL 3: Test an Tabak

Parzellen von 5 Tabakpflanzen (PB 91) wurden am 15. Juni mit einem benetzbaren Pulver behandelt, das einen zu 80 % aus Maneb mit einer Konzentration von 160 g/l bzw. einen zu 50 % aus Na-O-äthyl-phosphonat mit einer Konzentration von 300 g/l bzw. Mg-O-äthyl-phosphonat mit einer Konzentration von 300 g/l bestehenden Wirkstoff enthielt. Eine Parzelle wurde zu Vergleichszwecken unbehandelt gelassen.

Nach 48 h wurden die Pflanzen künstlich kontaminiert (Infestation mit Peronospora tabacina), anschließend eingenebelt. Die Behandlungen wurden im folgenden einmal pro Woche wiederholt.

Am 12. August wurde durch Zählen der Anzahl von Mehltauflecken pro Parzelle kontrolliert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Produkt	Zahl der Flecken/Parzelle
Vergleich	48
Maneb	4
O-Äthylphosphonat-Na	2
O-Äthylphosphonat-Mg	1

Weitere Versuche zeigten, daß die beiden erfindungs-  
gemäßen Verbindungen ebenso auch bei kurativer Behandlung  
desselben Pilzes wirksam sind und systemische Wirkung  
besitzen.

#### BEISPIEL 4: Test an Avocados

Avocadopflänzchen (Varietät Persea indica) wurden  
in einen von Phytophthora cinnamomi befallenen Boden ge-  
pflanz und die Erde darauf mit einer Lösung begossen,  
die 3 g/l Aluminium-O-äthyl-phosphonat enthielt. Einige  
Pflänzchen wurden zu Vergleichszwecken unbehandelt ge-  
lassen. Unter diesen Bedingungen wurde nach 20 Tagen  
festgestellt, daß die Wurzeln der Vergleichspflänzchen  
völlig zerstört waren, während 90 % der Wurzeln der be-  
handelten Pflanzen unversehrt geblieben waren.

#### BEISPIEL 5: Test an Ananas

Ananaspflänzchen wurden mit Phytophthora parasitica  
kontaminiert und nach 48 h mit einer Lösung von 0,5 g/l  
Calcium-O-äthyl-phosphonat gegossen. Nach 30 Tagen wurde  
eine vollständige Verhinderung von Pilzwachstum auf den  
behandelten Pflanzen festgestellt, während die Vergleichs-

pflanzen befallen waren.

BEISPIEL 6: Test an Erdbeersträuchern

10 Erdbeerpflanzen (Varietät Surprise des Halles) wurden durch einstündiges Tränken in einer wäßrigen Lösung behandelt, die 0,2 % Calcium-O-isopropyl-phosphonat enthielt, anschließend getrocknet und am 14. Juni in Garten- bzw. Komposterde umgesetzt, die künstlich mit Phytophthora cactorum kontaminiert war. Die Pflanzen wurden unmittelbar darauf sowie in der Folge bis zum 18. Juli jeweils einmal alle 8 Tage mit derselben Lösung gegossen, was einer gesamten aufgebrauchten Menge von 0,5 g Wirkstoff/Pflanze entspricht.

Die zu Vergleichszwecken dienenden Pflanzen wurden durch Tränken und Gießen mit Wasser behandelt.

Unter diesen Bedingungen wurde am 24. Juli festgestellt, daß die Erdbeerpflanzen vollständig geschützt wurden, während 76 % der Vergleichspflanzen abgestorben waren.

BEISPIEL 7: Test an Paprika

10 umgesetzte Paprikapflanzen (Varietät Yolo wonder) wurden am 27. Juni in Töpfe mit Garten- bzw. Komposterde umgesetzt, die mit Phytophthora capsici künstlich kontaminiert war. Die Pflanzen wurden anschließend sowie in der Folge bis zum 18. Juli alle 8 Tage mit einer wäßrigen Lösung gegossen, die Zink-O-äthyl-phosphonat gegossen, so daß pro Behandlung 0,5 g/Pflanze aufgebracht wurden.

Die zu Vergleichszwecken dienenden Pflanzen wurden mit Wasser gegossen.

Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß die 10 Pflanzen Ende August völlig intakt waren, während die Vergleichspflanzen bereits am 25. Juli abgestorben waren.

Aus den aufgeführten Beispielen geht die bemerkenswerte fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen klar hervor und zwar einerseits die systemische Wirkung gegen Mehltau, die sich ebenso zur vorbeugenden wie auch zur hemmenden, die Pilzentwicklung zum Stillstand bringenden Behandlung bei Weinstöcken ausnutzen läßt, und andererseits die gleichermaßen gute Wirkung gegenüber einigen Phytophthora-Arten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erwiesen sich jedoch in gleicher Weise auch gegenüber anderen Arten parasitärer Pilze als hochwirksam, beispielsweise gegen Guignardia bidwellii des Weinstocks, Pseudoperonospora humuli, Bremia lactucae, Phytophthora infestans, Peronospora sp., Phytophthora palmivora, Phytophthora phaseoli, Phytophthora megasperma, Phytophthora drechsteri und andere Phytophthora sp.-Arten an gemäßigten oder tropischen Kulturen wie Hopfen, Gemüsekulturen und insbesondere Erdbeersträuchern, Piment, Zwiebeln, Paprika, Tomaten, Bohnen sowie auf Zierpflanzen, Ananas, Soja, Citruspflanzen, Kakaobäumen, Cocosbäumen und Hevea.

Die Verbindungen eignen sich entsprechend insbesondere gut zur vorbeugenden Verwendung wie auch zur hemmenden Behandlung von Pflanzenpilzkrankungen, insbesondere von Pilzkrankungen, die durch Phycomyceten und Ascomyceten

auf den bereits erwähnten Pflanzen sowie allgemein im Ackerbau, der Baumkultur, dem Gemüse- und Gartenbau und der Blumenzucht sowie insbesondere im Weinbau hervorrufen sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können vorzugsweise in Gemischen miteinander oder mit anderen bekannten Fungiziden verwendet werden wie beispielsweise Metall-Dithiocarbamaten (Maneb, Zineb, Mancozeb), basischen Kupfersalzen oder -hydroxiden (Oxychloride, Oxysulfate), (Tetrahydro)-phthalimiden (Captan, Captafol, Folpel), N-(1-Butylcarbamoyl)-2-benzimidazolmethylcarbamate (Benomyl), 1,2-Di-(3-methoxy- oder äthoxy)-carbonyl-2-thioureido-benzolen (Thiophanate), 2-Benzimidazolmethylcarbamate od.dgl., um das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Verbindungen zu vervollständigen und ihre Remanenz zu vergrößern.

Ferner ist festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen ebenso mit anderen fungiziden, gegen Mehltau wirksamen Phosphor-Derivaten gemischt werden können, insbesondere den 2-Hydroxy-1,3,2-dioxaphospholanen, den  $\beta$ -Hydroxyäthylphosphiten sowie mit phosphoriger Säure und deren Salzen.

Die angewandten Dosen können in weiten Grenzen entsprechend der Virulenz des Pilzes und den klimatischen Bedingungen variieren. Allgemein sind Zusammensetzungen mit 0,01 - 5 g/l Wirkstoff günstig.

Zur praktischen Anwendung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen selten allein verwendet. Am häufigsten sind sie Bestandteil von Formulierungen, die allgemein neben dem erfindungsgemäßen Wirkstoff einen Träger und/oder

einen grenzflächenaktiven Stoff enthalten.

Der Ausdruck "Träger" bezeichnet im Sinne der vorliegenden Beschreibung einen organischen oder mineralischen, natürlichen oder synthetischen Stoff, an den der Wirkstoff zur Erleichterung der Anwendung an Pflanzen, Samen oder Boden sowie zur Erleichterung des Transports oder der Handhabung gebunden ist. Der Träger kann dabei fest (Ton, natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse, feste Düngemittel od.dgl.) oder flüssig sein (Wasser, Alkohole, Ketone, Erdölfraktionen, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Flüssiggase od.dgl.).

Der grenzflächenaktive Stoff kann ein Emulgator, ein Dispersions- oder Netzmittel sein und ionische oder nichtionische Eigenschaften besitzen. Als Beispiele sind etwa Salze von Polyacrylsäuren oder Ligninsulfonsäuren sowie Kondensationsprodukte von Äthylenoxid mit Fettalkoholen, Fettsäuren oder Fettaminen zu nennen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als benetzbare Pulver, als lösliche Pulver, als Pulver zum Zerstäuben bzw. Einstäuben, als Granulate, Lösungen, insbesondere wäßrige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Konzentrate in Suspension bzw. Suspensionen sowie als Aerosole hergestellt werden.

Die benetzbaren Pulver werden üblicherweise so hergestellt, daß sie 20 - 95 Gew.-% Substanz enthalten und gewöhnlich neben dem festen Träger 0 - 5 Gew.-% eines Netzmittels, 3 - 10 Gew.-% eines Dispersionsmittels sowie, falls nötig, 0 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer Stabilisatoren und/oder anderer Additive wie Penetrations-



mittel, Adhäsive oder das Zusammenklumpen verhindernde Mittel, Färbemittel od. dgl. enthalten.

Als Beispiel wird im folgenden die Zusammensetzung eines benetzbaren Pulvers angegeben:

Wirkstoff	50 %
Calciumlignosulfat (Flockungsmittel)	5 %
Anionisches Netzmittel	1 %
Kieselsäure (Klumpungsmittel)	5 %
Kaolin (Füllstoff)	39 %.

Die in Wasser löslichen Pulver werden durch Mischen von 20 - 95 Gew.-% Wirkstoff, 0 - 10 Gew.-% Klumpungsmittel bzw. Füllstoff und 0 - 1 Gew.-% eines Netzmittels erhalten; der Rest setzt sich aus einem wasserlöslichen Füllstoff zusammen, hauptsächlich aus einem Salz.

Als Beispiel wird im folgenden die Zusammensetzung eines wasserlöslichen Pulvers angegeben:

Wirkstoff	70 %
Anionisches Netzmittel	0,5 %
Siliziumdioxid bzw. Kieselsäure (Klumpungsmittel)	5 %
Natriumsulfat (löslicher Füllstoff)	24,5 %.

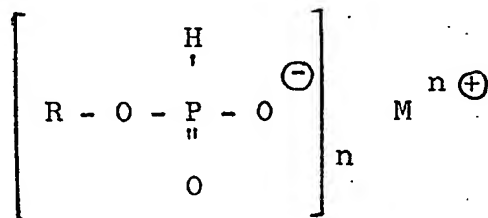
Wäßrige Dispersionen und Emulsionen, beispielsweise durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen benetzbaren Pulvers oder eines erfindungsgemäßen emulgierbaren Konzentrats mit Wasser erhältliche Zusammensetzungen, sind ebenfalls im allgemeinen Erfindungsgedanken enthalten. Emulsionen können dabei vom Wasser-in-Öl- oder vom Öl-in-Wasser-Typ sein und eine dichte Konsistenz wie beispielsweise "Mayonnaise" be-

sitzen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner noch andere Bestandteile enthalten, beispielsweise Schutzkolloide, Adhäsive oder Verdickungsmittel, thixotrope Stoffe, Stabilisatoren oder Maskierungsmittel sowie andere Wirkstoffe mit bekannten pestiziden Eigenschaften, insbesondere Acarizide oder Insektizide.

### Patentansprüche

1. Fungizide Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Pilz-  
erkrankungen bei Pflanzen, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß sie neben einem inerten Träger-  
material und üblichen Hilfsstoffen als Wirkstoff eine  
wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allge-  
meinen Formel



enthalten; in der Formel bedeuten:

R ein lineares oder verzweigtes und ggf. halogeniertes  
oder nitriertes Alkylradikal mit 1 - 18 C-Atomen, ein  
ggf. halogeniertes Alkenyl- oder Alkinylnradikal, ein  
Alkoxyalkyl- oder Alkenoxyalkylradikal, wobei der  
Kohlenwasserstoffteil der vier letztgenannten Arten  
von Gruppen 1 - 8 C-Atome enthält, ein Cyclohexyl-  
radikal, ein Arylnradikal, ggf. substituiert und be-  
vorzugt ein Phenylradikal, oder ein Arylalkylradikal,  
ggf. substituiert und bevorzugt ein Phenylalkylradikal,  
sowie ein heterozyklisches Radikal, das ggf. über eine  
aliphatische Kette an den Sauerstoff gebunden ist,  
insbesondere Tetrahydrofurfuryl;

M ein Wasserstoffatom, ein Ammonium-Kation, ein substi-  
tuiertes Ammonium-Kation oder ein Metallkation;

n eine der Wertigkeit von M entsprechende ganze Zahl.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein mit 1 - 4 Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 - 5 C-Atomen oder 1 - 2 Cyclohexylgruppen oder einer Phenylgruppe substituiertes Ammonium-Kation ist.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Alkalimetall-Kation ist.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Erdalkalimetall-Kation ist.
5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein unter Zink, Mangan, Kupfer(II) und Kupfer(III), Eisen(II) und Eisen(III) sowie Nickel und Aluminium ausgewähltes Metallkation ist.
6. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß R ein ggf. halogeniertes oder nitriertes Alkylradikal mit 1 - 8 C-Atomen, ein ggf. halogeniertes Alkenyl- oder Alkinylnradikal, ein Alkoxyalkyl- oder ein Alkenoxyalkylradikal ist, wobei der Kohlenwasserstoffteil dieser Gruppen 1 - 5 C-Atome enthält.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Alkyl- oder ein halogeniertes Alkylradikal mit 1 - 4 C-Atomen, ein Allyl-, Propargyl-, Allyloxy- oder Alkoxyalkylradikal mit 2 - 3 C-Atomen ist.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Äthylradikal ist.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Isopropylradikal ist.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Natrium-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

11. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Calcium-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

12. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Aluminium-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

13. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Magnesium-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

14. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Zink-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

15. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Kupfer(II)-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

16. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Kupfer(III)-O-äthyl-phosphonat als Wirkstoff.

17. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Natrium-O-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

18. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Calcium-O-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

19. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Aluminium-O-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

20. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Magnesium-O-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

21. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Zink-O-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

22. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Kupfer(II)-0-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

23. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Kupfer(III)-0-isopropyl-phosphonat als Wirkstoff.

24. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 23, gekennzeichnet durch Gehalt eines bekannten Fungizids.

25. Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenpilzerkrankungen, gekennzeichnet durch Anwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zur Vorbeugung oder Behandlung.